

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Институт инженерной физики и радиоэлектроники  
Базовая кафедра «Фотоника и лазерные технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Зав. базовой кафедрой ФилТ

\_\_\_\_\_ А.Н. Втюрин

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

## МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Спектры комбинационного рассеяния кристалла  $\text{NdF}_3$

16.04.01 «Техническая физика»

16.04.01.02 «Оптическая физика и квантовая электроника»

Научный руководитель	_____	<u>доцент, канд.техн. наук</u>	<u>Н.Э. Лямкина</u>
Выпускник	_____		<u>А.А. Ершов</u>
Рецензент	_____	<u>доцент, канд.физ.-мат. наук</u>	<u>А.С. Крылов</u>

Красноярск 2018

## РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация по теме «Спектры комбинационного рассеяния кристалла  $\text{NdF}_3$ » содержит 47 страниц текстового документа, 8 иллюстраций, 1 таблицу, 64 формул, 0 приложений, 22 использованных источника.

КРИСТАЛЛ, ТРИФТОРИДЫ, КР-СПЕКТРОСКОПИЯ, ДИНАМИКА РЕШЕТКИ, ПАРАМЕТРЫ ГРЮНАЙЗЕНА.

Цель: Исследование структурных особенностей тисонитового трифторида  $\text{NdF}_3$  методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

В ходе работы исследованы спектры комбинационного рассеяния света  $\text{NdF}_3$ , при разных направлениях поляризации падающего излучения, установлена связь спектральных характеристик с особенностями структуры и происходящими в ней структурными искажениями, рассчитаны параметры Грюнайзена.

В итоге построена теоретическая модель кристаллического соединения  $\text{NdF}_3$ , и исходя из построенной теоретической модели, на основании экспериментальных данных определены типы колебаний атомов кристалла  $\text{NdF}_3$  во всем отснятом спектральном диапазоне частот для КР спектров.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 Постановка цели и задач исследований.....	7
2 Теоретические сведения.....	8
2.1 Классическое рассмотрение КРС .....	8
2.2 Аппарат теории групп.....	12
3 Эмпирической расчет с помощью программы LADY.....	17
3.1 Структура программы.....	17
3.2 Теоретическая основа .....	19
3.2.1 Колебания решетки и упругость в центре зоны .....	19
3.2.2 Колебания решетки.....	20
3.2.4 Интенсивность комбинационного рассеяния.....	21
3.2.5 Упругие константы .....	22
3.2.6 Пьезоэлектрические константы.....	22
3.2.7 Симметричный анализ.....	22
3.2.8 Дифференцирование частот.....	23
3.2.9 Дифференцирование упругих констант.....	24
3.3 Фононные состояния .....	25
3.3.1 Фононная дисперсия.....	25
3.3.2 Сканирование зоны Бриллюэна.....	26
3.3.3 Density of state (Плотность состояния) .....	26
3.3.4 Partial atomic density of state (Частичная плотность состояния).....	27
3.3.5 Thermodynamic functions (Термодинамические функции) .....	27
3.3.6 Atomic thermal parameters (ATP) (Атомарные тепловые параметры). 28	
3.3.7 Pair distribution function (PDF) (Функция парного распределения) ....	28
3.4 Феноменологические модельные методы расчета фононных спектров кристаллов.....	30
3.4.1 Модель межатомных потенциалов (IAP) .....	30
3.4.2 Модель жесткого иона (RIM) .....	30

3.4.3 Модель валентно-силового поля (VFF) .....	31
3.4.4 Модель поляризуемого иона (PIM).....	31
3.4.5 Оболочечная модель (SM).....	31
4 Структурные данные .....	32
5 Экспериментальная часть.....	34
5.1 Описание экспериментальной установки Jobin Yvon T-64000.....	34
5.2 Изготовление ориентированного образца .....	35
5.3 Выбор наилучшей длины волны возбуждения .....	36
5.4 Условия и параметры снятия спектров КРС .....	37
6 Экспериментальные результаты и обсуждение полученных данных .....	38
6.1 Температурная трансформация неполяризованные КР спектров.....	38
6.2 Поляризованные КР спектры .....	39
6.3 Параметры Грюнайзена.....	41
Заключение .....	44
Список использованных источников .....	45

## ВВЕДЕНИЕ

Трифториды с редкоземельными металлами с общей формулой  $ReF_3$  ( $Re = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) исследуются с 60-х годов двадцатого века и было опубликовано большое количество работ по изучению соединений данного семейства. Это связано с многообразием их физических свойств, привлекающих интерес многих ученых с точки зрения технологических применений. В настоящее время наблюдается взрыв разнообразия электронных устройств, который вынуждает вести поиски наиболее перспективных материалов для их создания. К таким материалам относятся кристаллы обширного семейства редкоземельных трифторидов, обладающих широким диапазоном технологических приложений уже сейчас. В настоящий момент применения включают в себя использование в кислородных датчиках, детекторах, сцинтилляторах, телекоммуникационной аппаратуре и в качестве рабочего тела твердотельного лазера. Среди всего класса редкоземельных трифторидов, пожалуй, самое широкое применение получил кристалл  $NdF_3$  обладающий структурой тисонита, который исследовался нами в лаборатории молекулярной спектроскопии Института Физики СО РАН (Красноярск) Несмотря на уже имеющееся обилие практических приложений с использованием редкоземельных трифторидов, расширение области их применений продолжается. В связи с чем в последнее время интерес к ним значительно возрос. Возрастание интереса к соединениям семейства  $ReF_3$  также связано с тем, что методы изучения структуры вещества достигли значительного прогресса в техническом плане. К одним из таких методов относится спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР).

Спектры КР являются чрезвычайно специфическими и чувствительными характеристиками молекул, поэтому их широко применяют как в химических, так и физических исследованиях. Достоинством метода КР является то, что его можно использовать для исследования практически любого вещества в любом агрегатном состоянии (газообразном, жидком или твердом, в том числе

кристаллов и аморфных тел). В результате развития как экспериментальных, так и теоретических подходов КР спектроскопия стала одним из мощных методов исследования новых кристаллических сред сложной структуры, и актуальность проведения таких исследований новых материалов не вызывает сомнений.

Ранее проводившихся исследований спектральных данных методом КР при изменении температуры трифторидов с редкоземельными ионами, мало, но роднит их то, что все они были проведены в диапазоне от комнатной до 900 К. Соответственно информация об изменениях в спектрах КР ниже комнатной в настоящий момент отсутствует. Изучение спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в зависимости от температуры позволяет понять механизмы структурных превращений, происходящих при фазовых переходах в кристаллических структурах. В работе [1] показано, что с изменением температуры происходит френкелевское разупорядочение ионов решетки, на основании изменения положений центрального пика линий КР для трифторидов со структурой тисонита  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$  и  $\text{PrF}_3$ , в связи с чем мы сделали предположение, что и в исследуемом соединении аналогично может проявляться данный эффект.

## 1 Постановка цели и задачи

Цель:

Выполнить исследование кристалла  $\text{NdF}_3$  со структурой тисонита методом спектроскопии комбинационного рассеяния света при разных направлениях поляризации падающего излучения, установлении связи спектральных характеристик с особенностями структуры и происходящими в ней структурными искажениями.

Задачи:

- изготовить ориентированный образец кристалла  $\text{NdF}_3$ ;
- выбрать длину волны возбуждающего излучения
- получить неполяризованные и поляризованные спектры КР при понижении температуры.

## **2 Теоретические сведения**

### **2.1 Классическое рассмотрение КРС**

Спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР) является эффективной методикой исследования структуры и динамики решетки кристаллов. Комбинационное рассеяние света – процесс, возникающий при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Наряду со статическими неоднородностями в конденсированной среде всегда присутствуют динамические флуктуации, связанные с колебательным движением атомов и молекул. Динамические флуктуации приводят к неупругому (комбинационному) рассеянию света, характеризующимся сдвигом частоты по отношению к частоте возбуждающего излучения. В результате неупругого взаимодействия энергия фотонов рассеянного света отличается от энергии падающих на вещество фотонов возбуждающего излучения на величину энергии колебательных квантов вещества. Таким образом, спектры комбинационного рассеяния являются характеристическими для каждого вещества и позволяют получать информацию о структуре энергетических уровней материальной среды.

Основные физические принципы, на которых строится теория комбинационного рассеяния света [2], можно сформулировать следующим образом:

- рассеяние света возникает вследствие вынужденных колебаний дипольного момента молекулы, индуцируемого полем падающей световой волны;

- свет в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра рассеивается в основном электронной оболочкой молекулы; ядра атомов, образующие «скелет» молекулы, смещаются незначительно;

- комбинационное рассеяние света возникает вследствие того, что движение электронов в молекуле связано с движением ее ядер. Способность



электронного облака деформироваться под действием электрического поля световой волны зависит от конфигурации ядер в данный момент. Тогда комбинационное рассеяние света можно рассматривать как результат модуляции индуцированного дипольного момента колебаниями «скелета» молекулы.

Классическое описание комбинационного рассеяния основано на соотношении между величиной приложенного к среде электрического поля  $\mathbf{E}$  и индуцированного им дипольного момента  $\mathbf{p}$  (поляризации  $\mathbf{P}$ ):

$$\begin{aligned}\mathbf{P} &= \gamma \mathbf{E}, \\ \mathbf{P} &= \chi \mathbf{E},\end{aligned}\tag{1}$$

где  $\gamma$  – поляризуемость;

$\chi$  – диэлектрическая восприимчивость среды.

В общем случае  $\gamma$  и  $\chi$  являются тензорами второго ранга, свойства которых определяются симметрией среды и зависят от координат ее структурных единиц, а значит, меняются при их колебаниях. Если частота падающего поля далека от собственных резонансов среды, а его амплитуда невелика, то поле и колебания структурных единиц среды  $\mathbf{u}$  можно считать независимыми и разложить восприимчивость среды в ряд по этим колебаниям:

$$\chi = \chi_0 + \sum \frac{\partial \chi}{\partial u_\alpha} u_\alpha.\tag{2}$$

Если и поле, и смещения структурных единиц гармонически зависят от времени:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t), \quad \mathbf{u} = \mathbf{u}_0 \cos(\Omega t),\tag{3}$$

получим:

$$\mathbf{P} = \chi_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \sum \frac{\partial \chi}{\partial u_\alpha} u_{\alpha 0} \mathbf{E}_0 \cos[(\omega \pm \Omega_\alpha)t].\tag{4}$$

Так как осциллирующий дипольный момент является источником новой световой волны, то в результате должна возникнуть упруго рассеянная волна на частоте  $\omega$  (первое слагаемое в (4) – упругое рассеяние света), а также два типа неупругого рассеянных волн: стоксово и антистоксово комбинационное рассеяние на частотах  $\omega - \Omega_\alpha$  и  $\omega + \Omega_\alpha$ , соответственно. Исследование спектра этого рассеянного излучения позволяет определить частоты колебаний структурных единиц кристалла; интенсивность рассеяния на интересующей нас частоте  $\omega_s = \omega \pm \Omega_\alpha$  будет пропорциональна квадрату второй производной по времени от соответствующей фурье-компоненты поляризуемости кристалла:

$$I_s = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\omega_s^4}{c^4} \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_i}} |P(\omega_s)|^2, \quad (5)$$

и определяется интенсивностью падающего излучения, амплитудами смещений структурных единиц кристалла при тепловых колебаниях и величинами производных от восприимчивости кристалла по этим смещениям.

Для комбинационного рассеяния света характерно изменение частоты рассеянного излучения по сравнению с частотой первичного (возбуждающего) излучения. Но при комбинационном рассеянии света рассеивающая система не переходит в возбужденное состояние на конечные (хотя бы и малые) интервалы времени [3]. В результате взаимодействия энергия и волновой вектор фотона изменяются, а кристалл переходит в новое колебательное состояние. Процесс КРС происходит через виртуальные уровни. Для виртуальных состояний не выполняется закон сохранения энергии, энергия виртуального промежуточного состояния не определена. Рассеивающую систему невозможно «обнаружить» в этом состоянии (хотя бы в течение малого времени). Таким образом процесс КРС является неделимым во времени, его нельзя разбить на этапы перехода из начального состояния в промежуточное, а затем из промежуточного в конечное.

Представим вклад в плотность свободной энергии кристалла [4], обусловленный колебаниями кристаллической решетки и их взаимодействием с электрическим полем световой волны, в виде:

$$\Delta U = \Delta U_{\text{vibr}} + \Delta U_{\text{scat}} \quad (6)$$

$$\Delta U_{\text{vibr}} = \sum \Omega_{\alpha}^2 |Q_{\alpha}|^2$$

$$\Delta U_{\text{scat}} = -\sum q_{\alpha} Q_{\alpha} \mathbf{E}_s = -\sum \frac{\partial \chi}{\partial Q_{\alpha}} Q_{\alpha} \mathbf{E}_i \mathbf{E}_s, \quad (7)$$

где  $E_i, E_s$  – электрические поля падающей и рассеянной световых волн;

$Q_{\alpha}, \Omega_{\alpha}, q_{\alpha}$  – собственные векторы, частоты и эффективные заряды нормальных мод колебаний кристалла, соответствующие рассматриваемому процессу взаимодействия колебаний с полем световой волны; для случая комбинационного рассеяния роль эффективного заряда выполняет производная поляризации, наведенной полем падающей световой волны, по соответствующей колебательной координате:

$$q_{\alpha} = \frac{\partial \chi}{\partial Q_{\alpha}} \mathbf{E}_i = G_{\alpha} \mathbf{E}_i. \quad (8)$$

Поляризация кристалла на частоте рассеянного поля, определяющая интенсивность комбинационного рассеяния, может быть найдена как:

$$\mathbf{P}_{\text{scat}} = -\frac{\partial \Delta U_{\text{scat}}}{\partial E_s} = \sum \frac{\partial \chi}{\partial Q_{\alpha}} Q_{\alpha} \mathbf{E}_i, \quad (9)$$

что приводит к выражению (5) для интенсивности рассеяния.

Большое значение имеет расшифровка спектров КР и в связи с этим – классификация колебательных уровней кристалла. Эта задача решается с использованием симметрии кристалла, путем привлечения аппарата теории представлений групп.

## 2.2 Аппарат теории групп

Вклад в плотность свободной энергии от обычного комбинационного рассеяния света [4] определен в формуле (6).

При этом представление группы симметрии кристалла, по которому преобразуется это слагаемое его свободной энергии, должно быть полносимметричным в силу ее инвариантности относительно группы симметрии кристалла:

$$\begin{aligned}\Gamma(\Delta U_{scat}) &= I, \\ \Gamma\left(\frac{\partial \chi}{\partial Q_\alpha}\right) &= I,\end{aligned}\tag{10}$$

Поэтому должно выполняться условие:

$$\Gamma(Q) \otimes \Gamma(\mathbf{E}^s \mathbf{E}^{in}) \supset I.\tag{11}$$

Иначе говоря, это означает, что произведение  $\mathbf{E}^s \mathbf{E}^{in}$  должно преобразовываться по тому же представлению, что и  $Q_\alpha$ . Поскольку  $\mathbf{E}^s$  и  $\mathbf{E}^{in}$  векторы, то их произведение описывается тензором КР, который является тензором второго ранга и имеет 9 компонент. Итак, слагаемые плотности свободной энергии инвариантны относительно операций симметрии кристалла, также, как и входящие в выражения для них параметры кристалла (в частности – производные восприимчивости кристалла по нормальным координатам). Поэтому заданная нормальная координата может взаимодействовать с полями участвующих в процессе КР световых волн только в том случае, если произведение ее собственного вектора на векторы полей падающей и рассеянной волн также инвариантно относительно операций симметрии кристалла. Из условий временной и трансляционной

инвариантности этого произведения следуют условия на частоты и волновые векторы взаимодействующих волн:

$$\begin{aligned}\omega_s &= \omega_i \pm \Omega_\alpha, \\ \mathbf{k}_s &= \mathbf{k}_i \pm \mathbf{K}_\alpha,\end{aligned}\tag{12}$$

которые являются выражением законов сохранения энергии и импульса для процесса КР.

Из закона сохранения квазиимпульса (12) при процессе комбинационного рассеяния следует, что волновые вектора фононов и фотонов, участвующих в этом процессе, имеют одинаковый порядок величины. Поэтому при  $\mathbf{k}_i = 0$  также  $\mathbf{K}_\alpha \approx 0$ . В этом случае можно приближенно классифицировать колебательные волновые функции по неприводимым представлениям группы  $F$  направлений кристалла, воспользовавшись их ортогональностью. В частности, для числа  $n_{\Gamma^k}$  главных колебаний данной группы  $F$  для компоненты тензора поляризуемости  $\gamma_{\rho\sigma}$  имеем

$$n_{\Gamma^k} = \frac{1}{f} \sum_{n \subset F} \chi_{\gamma_{\rho\sigma}}(h_j) \chi_{\Gamma^k}(h_j),\tag{13}$$

где  $\chi_\gamma(h_j)$  – характер неприводимого представления, по которому преобразуется компонента  $\gamma_{\rho\sigma}$ ;

$f$  – число элементов группы  $F$ .

Если  $n_{\Gamma^k} = 0$ , то колебание данного класса запрещено для компоненты тензора  $\gamma_{\rho\sigma}$  поляризуемости. Пользуясь (1.16), легко установить отличные от нуля компоненты тензора комбинационного рассеяния для данного кристалла. Интенсивность колебаний в спектре КРС определяется компонентами тензора КРС, преобразующегося как прямое произведение двух векторов. Поэтому в спектрах проявляются лишь те колебания, представления которых преобразуются как произведения компонент двух

векторов, а именно, как квадратичные функции координат:  $x^2, y^2, z^2, xy, yx, xz, zx, yz, zy$ .

Тензор комбинационного рассеяния в общем случае не является симметричным. Отличные от нуля элементы тензора рассеяния приводятся в работах Овандера [5]. Таким образом, для выяснения правил отбора необходимо найти характеры преобразования физической величины.

Кристаллы характеризуются регулярным расположением атомов, молекул или ионов и соответственно симметрией. Часто оказывается, что в связи с характером сил, действующих между частицами, целесообразно выделить отдельных групп атомов, которые могут рассматриваться как новые структурные единицы кристалла [3]. Такими группами могут быть сложные ионы, а в молекулярных кристаллах – отдельные молекулы. При этом нормальные колебания можно подразделить на внешние и внутренние. Внешние колебания – это колебания частиц друг относительно друга. Внутренние колебания – это колебания точечных частиц внутри указанных групп. Следующим шагом является подразделение внешних колебаний на колебания трансляционного типа и колебания ориентационного типа, или вращательные колебания. Следует заметить, что разделение колебаний на внешние и внутренние не является строгим. Связь внутренних и внешних колебаний может привести к смещению положения и изменению других параметров линий в спектрах КР. Характеры колебательного представления для внешних колебаний можно найти, используя формулы

$$\chi(c) = (2\mu_0 + p_0 - 1)(1 + 2\cos\varphi), \quad (14)$$

$$\chi(s) = (p_0 - 1)(-1 + 2\cos\varphi), \quad (15)$$

для внутренних колебаний:

$$\chi(c) = (\eta_0 - p_0 - 2\mu_0)(1 + 2\cos\varphi), \quad (16)$$

$$\chi(s) = (\eta_0 - p_0)(-1 + 2\cos\varphi), \quad (17)$$

для трансляционных:

$$\chi(c) = (\mu_0 + p_0 - 1)(1 + 2 \cos \varphi), \quad (18)$$

$$\chi(s) = (\mu_0 + p_0 - 1)(-1 + 2 \cos \varphi), \quad (19)$$

для ориентационных:

$$\chi(c) = \mu_0(1 + 2 \cos \varphi), \quad (20)$$

$$\chi(s) = \mu_0(1 + 2 \cos \varphi), \quad (21)$$

где  $\eta_0$  – количество точечных частиц в ячейке, остающихся, с точностью до примитивной трансляции, на месте под действием операции симметрии;

$\mu_0$  – количество таких молекулярных групп;

$p_0$  – количество таких точечных ионов, не входящих в молекулярные группы;

$c$  – обозначение собственного поворота на угол  $\varphi$ ;

$s$  – обозначение несобственного поворота на угол  $\varphi$ .

Методы расчетов характеров колебательного представления кристаллов по заданным структурным параметрам более подробно освещаются также в [3, 4, 6].

Причины нарушений правил отбора в спектрах КР могут быть различны. Запрещенные линии иногда появляются вследствие того, что при достаточно высоких температурах кристалл при КР находится в возбужденном колебательном состоянии. При приближении к полосе электронного поглощения тензор КР становится несимметричным, благодаря чему снимается запрет в КР на некоторые типы колебаний. Наличие примесей и вакансий в кристалле приводит к нарушению трансляционной инвариантности и соответственно к нарушению закона сохранения

квазиимпульса в процессе КР. Правила отбора могут быть нарушены и при наложении внешних полей, понижающих симметрию кристалла.

Изменение внешних условий (температуры, давления), приводящее к фазовым переходам в кристаллах, должно проявляться и в динамике кристаллической решетки и отражаться на параметрах спектра КР. Поэтому в последние годы возрос интерес к исследованиям вблизи точек фазового перехода в кристаллах.



### **3 Эмпирический расчет с помощью программы LADY**

#### **3.1 Структура программы**

Существующий быстрый прогресс в компьютерах стимулирует развитие математических моделей, которые нацелены на описание реальных процессов в природе. Усовершенствование таких моделей включает, как правило, принятие в расчет большое количество факторов, а также их динамику и взаимодействие. В результате, иногда получают модель, включающую огромное число неясных параметров, модель внутри которой уже невозможно выбрать главные факторы, определяющие изучаемое явление.

Существуют программные пакеты, которые моделируют динамические свойства кристаллов (Unisoft, Climax, Molecular Simulations и т.д.). Каждая из них имеет свои преимущества и недостатки (удобство в использовании, графические средства и т.д.). Рассматриваемый программный пакет LADY [7,8] (Lattice Dynamics – «Динамика Решетки») позволяет, моделировать различные свойства кристалла, включая:

- структуру кристалла;
- динамические свойства – фононные состояния, упругие и пьезоэлектрические константы;
- спектры инфракрасного поглощения, комбинационного рассеяния, нейтронного рассеяния;
- термодинамические свойства – зависимость структуры кристалла от температуры и давления;
- LADY позволяет производить расчет динамики решетки в рамках различных моделей потенциалов;
- LADY выполняет автоматические вычисления симметрии кристалла для структур кристалла и фононных состояний;
- LADY применима для кристаллов произвольного химического и пространственного состава;

- LADY включает графические модули, которые позволяют наглядно представить структуру кристалла, вычисленные собственные вектора, отношения дисперсии фононов, плотность состояний и другие вычисленные зависимости;

- LADY обладает дружественным пользователю интерфейсом.

Пакет LADY состоит из нескольких вычислительных модулей, которые служат для решения различных задач. Существует семь основных модулей:

- Build a new crystal (Создание нового кристалла)
- Total calculation (Общий расчет, полные вычисления)
- Structure (Структура)
  - 1) Valence bonds (Валентные связи)
  - 2) Rigid molecules (Жесткие молекулы)
  - 3) VFF list (Информация для модели валентно-силового поля)
- Optic modes and elasticity (Оптические моды и упругость)
  - 1) Frequency differentiation (Дифференциация частот)
  - 2) Potential energy distribution (Распределение потенциальной энергии)
  - 3) Valence coordinate variation (Изменение валентных координат)
  - 4) VFF potential fitting (Подгонка потенциала валентно-силового поля)
- Atomic position optimization (Геометрическая оптимизация, оптимизация положений атомов)
- Phonon dispersion relations (Дисперсионные соотношения фононов)
- Brillouin zone scanning (Сканирование зоны Бриллюэна)
  - 1) Phonone density-of-state (Плотность фононных состояний)
  - 2) Inelastic neutron scattering (Неупругое рассеяние нейтронов)
  - 3) Atomic thermal parameters (Атомные тепловые параметры)
  - 4) Pair distribution function (Функция парного распределения)
  - 5) Thermodynamics (Термодинамика)

### 3.2 Теоретическая основа.

#### 3.2.1 Колебания решетки и упругость в центре зоны

В программе использованы обозначения координат атомов –  $x_i$  (декартовы индексы опущены для простоты).

Рассматриваются только деформации решетки в центре зоны (трансляционно инвариантные), таким образом  $x_i$  – это позиция в  $i$ -ой подрешетке элементарной ячейки.  $U_\mu$  – однородное натяжение, которое определяется соотношением:

$$\Delta x_{i\alpha} = u_{\alpha\beta} x_{i\beta}, \quad (22)$$

где введены обозначения Фойгта:  $[\alpha\beta = 11, 22, 33, 23, 13, 12] \leftrightarrow [\mu = 1, 2, 3, 4, 5, 6]$ .

Потенциальная функция, статическая потенциальная энергия в единичной ячейке:

$$V(x_i, u_\mu). \quad (23)$$

Силы действующие на атомы:

$$V_i^x = -dV/dx_i. \quad (24)$$

Однородные напряжения:

$$V_\mu^u = -dV/du_\mu. \quad (25)$$

Атомные силовые константы:

$$V_{ij}^{xx} = d^2V/dx_i dx_j. \quad (26)$$

Воздействия на атомы, вызванные бесконечно малыми однородными деформациями:

$$V_{i\mu}^{xu} = d^2V/dx_i du_\mu. \quad (27)$$

Упругие константы:

$$V_{\mu\nu}^{uu} = d^2V/du_\mu du_\nu. \quad (28)$$

Эффективные атомные заряды:

$$P_i = dP/dx_i, \quad (29)$$

где  $P(x_i, u_\mu)$  – поляризация в элементарной ячейке.

Пьезоэлектрические константы:

$$P_\mu = dP/du_\mu. \quad (30)$$

Диэлектрическая константа:

$$\varepsilon^\infty(r_i). \quad (31)$$

Атомные производные диэлектрической константы:

$$\varepsilon_i^\infty = d\varepsilon^\infty/dx_i. \quad (32)$$

Значения величин ((23)–(32)) позволяют рассчитать следующие динамические свойства:

- частоты и собственные векторы колебаний решетки;
- интенсивность инфракрасного поглощения;
- интенсивность комбинационного рассеяния;
- упругие и пьезоэлектрические константы.

### 3.2.2 Колебания решетки

Расчеты решеточных колебаний состоят из определения и диагонализации динамической матрицы:

$$D_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} V_{ij}^{xx} \rightarrow \sum_j D_{ij} h_{in} = \lambda_n h_{in}, \quad (33)$$

таким образом, определенные собственные значения и собственные векторы дают возможность определить частоты фононов:

$$\omega_n = \sqrt{\lambda_n}, \quad (34)$$

а также соответствующие атомные смещения:

$$e_{in} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} h_{in} = \frac{dx_i}{dQ_n}. \quad (35)$$

Последнее соотношение определяет нормальные координаты, используя которые можно записать выражение для потенциальной энергии в следующем виде:

$$V(Q) = \frac{1}{2} \sum_n \lambda_n Q_n^2. \quad (36)$$

### 3.2.4 Интенсивность комбинационного рассеяния.

Интенсивность комбинационного рассеяния пропорциональна квадрату производной:

$$\zeta_n = \frac{d\varepsilon^\infty}{dQ_n}, \quad (37)$$

которая получена из величин, определенных в формуле (2.9) и (2.14) как:

$$\zeta_n = \sum_i \varepsilon_i^\infty e_{in}. \quad (38)$$

### 3.2.5 Упругие константы.

Выражение для упругих констант включает «внешний» член (28) и вклад внутренней релаксации вдоль нормальной координаты  $Q_n$  при однородном напряжении  $u_\Phi$ :

$$Q_{n\mu} = \frac{dQ_n}{du_\mu} = -\frac{1}{\lambda_n} V_{n\mu}, \quad (39)$$

где:

$$V_{n\mu} = \frac{d^2 V}{dQ_n du_\mu} = \sum_i V_{i\mu}^{xu} e_{in}, \quad (40)$$

тогда общее выражение для упругих констант можно записать следующим образом:

$$C_{\mu\nu} = \frac{1}{V_c} (V_{\mu\nu}^{uu} - \sum_n \lambda_n Q_{n\mu} Q_{n\nu}). \quad (41)$$

### 3.2.6 Пьезоэлектрические константы

Выражение для пьезоэлектрических констант так же включает «внешний» член (2.8) и вклад атомной релаксации. Последний может быть легко найден через величины в выражении (39). В целом пьезоэлектрические константы могут быть выражены как:

$$E_\mu = \frac{1}{V_c} (P_\mu - \sum_n \xi_n Q_{n\mu}). \quad (42)$$

### 3.2.7 Симметричный анализ

Симметричный анализ колебательных состояний заключается в использовании координат симметрии – линейные комбинации атомных

смещений – которые имеют особый характер преобразования относительно операций симметрии  $S_g$ ; каждая из них соответствует отдельному неприводимому представлению группы симметрии кристалла. Переход от атомных смещений к координатам симметрии выполняется с использованием характеров  $\chi_g^R$  неприводимых представлений группы симметрии кристалла следующим образом:

$$s_i^R = \sum_g \chi_g^R S_g(x_i). \quad (43)$$

После ортогонализации всех возможных  $s_i^R$ , принадлежащих такому неприводимому представлению  $R$ , получаем базис представления. После преобразования по этому базису динамическая матрица приводится к квазидиагональной блочной форме, а каждый блок соответствует отдельному неприводимому представлению.

### 3.2.8 Дифференцирование частоты

Дифференцирование частот по параметрам модели потенциала служит для решения двух задач. Во-первых, оно помогает выяснить природу колебательных состояний, установить роль различных параметров потенциала в формировании фононного спектра. Во-вторых, значения производных от частот по параметрам модели позволяют более эффективно варьировать параметры для согласования вычисленных спектров и полученных экспериментально результатов. Рассмотрим произвольный параметр  $p$  потенциальной функции. Динамическая матрица (33), ее собственные значения (34) и собственные вектора (35) зависят от  $p$ . Из выражений (33 – 35) можно вывести следующее соотношение между этими величинами:

$$\sum_{ij} e_{in}(p) V_{ij}(p) e_{jn}(p). \quad (44)$$

Для того чтобы вычислить первые производные по  $p$  собственных значений  $\lambda_n$ , можно пренебречь зависимостью собственных векторов от  $p$ . В результате получаем следующее выражение:

$$(A7.2) \quad \frac{d\lambda_n}{dp} = \sum_{ij} e_{in} \frac{dV_{ij}}{dp} e_{jn}. \quad (45)$$

Таким образом, только неявная зависимость от  $p$  принятой потенциальной функции будет принята в расчет в выражении (45).

### 3.2.9 Дифференцирование упругих констант

Дифференцирование упругих констант по параметрам потенциальной модели является достаточно трудоемкой задачей в силу сложности выражения (40) нет упрощенного выражения аналогичного выражению (45), которое было бы обосновано в данном случае. Однако, можно предложить довольно точное приближение. Обычно модельная потенциальная функция выражена в терминах изменения внутренних координат  $q_n$ , межатомных расстояний или валентных углов. Тогда выражение для упругих констант можно записать следующим образом:

$$C_{\mu\nu} = \frac{1}{V_c} \left( \sum_{m < n} \frac{dq_m}{du_\mu} V_{mn}^{qq} \frac{dq_n}{du_\mu} + \sum_n V_n^q \frac{d^2 q_n}{du_\mu du_\nu} \right), \quad (46)$$

где производные:

$$V_{mn}^{qq} = \frac{d^2 V}{dq_m dq_n}, \quad V_n^q = \frac{dV}{dq_n}. \quad (47)$$

Могут быть точно выражены в рамках особенной модели потенциала. Это также подразумевает, что зависимость  $q_n$  от  $u_\mu$  включает вклад атомной релаксации, описанной в выражении (39):



$$\frac{dq_n}{du_\mu} = \frac{\partial q_n}{\partial u_\mu} + \sum \frac{\partial q_n}{\partial x_i} X_{i\mu}, \quad (48)$$

где:

$$X_{i\mu} = \sum_n e_{in} Q_{n\mu}. \quad (49)$$

Численные расчеты показывают, что второй член в выражении (46) оказывает незначительное влияние по сравнению с первым. Таким образом, хорошим приближением для производной упругих констант по параметру  $p$  является следующее:

$$\frac{dC_{\mu\nu}}{dp} \approx \frac{1}{v_c} \left( \sum_{m \in n} \frac{dq_m}{du_\mu} \frac{dV_{mn}^{qq}}{dp} \frac{dq_n}{du_\mu} \right). \quad (50)$$

### 3.3 Фононные состояния

#### 3.3.1 Фононная дисперсия

Изучение фононной дисперсии заключается в анализе зависимости фононных частот от величины волнового вектора вдоль некоторых выбранных направлений в зоне Бриллюэна.

Рассматривая колебания решетки при конечном волновом векторе, необходимо учесть различия атомных смещений в разных элементарных ячейках кристалла. Соответственно, в координатах  $x_i$  индекс  $i$ , нумерующий подрешетку, должен быть замещен комбинацией  $(i, I_a, I_b, I_c)$ , где  $i$ , как и ранее, это номер подрешетки, а трехмерный индекс  $\mathbf{I} = (I_a, I_b, I_c)$  обозначает номер ячейки решетки, то есть показывает количество трансляций вдоль  $a$ ,  $b$  и  $c$  осей соответственно.

Волновой вектор  $\mathbf{k}$  динамической матрицы определен как:

$$D_{ij}(k) = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \sum_j V_{il,jl}^{xx} \exp[ik(x_{jl} - x_{il})]. \quad (51)$$

Диагонализация этой комплексной эрмитовой матрицы дает частоты фононов  $\omega_n(k)$  и собственные векторы  $e_{in}(k)$ ; для которых справедливы соотношения, аналогичные (33–36).

Для изучения дисперсии фононов применима процедура симметричного анализа, аналогичная (43). В данном случае должна использоваться симметрия подгруппы, соответствующая выбранному волновому вектору (подгруппа волнового вектора). Эта подгруппа включает только те операции симметрии полной группы кристалла, которые сохраняют вектор  $k$  инвариантным. Симметричный анализ фононной дисперсии является мощным инструментом для решения задачи пересечения фононных ветвей.

### 3.3.2 Сканирование зоны Бриллюэна

Сканирование зона Бриллюэна необходимо для получения информации о полном фононном спектре. Такое сканирование состоит в диагонализации матрицы по трехмерной сетке волновых векторов  $\mathbf{k} = [\mathbf{a}^*/n_1, \mathbf{b}^*/n_2, \mathbf{c}^*/n_3]$ , при  $n_1, n_2, n_3 = -N, \dots, N$ . В результате рассматриваются  $N_t = (2N + 1)^3$  точек зоны Бриллюэна. Объем вычислений заметно уменьшается, если принять во внимание выражения для симметрии в  $k$ -пространстве.

### 3.3.3 Density of state (Плотность состояния)

Функция плотности состояний определена суммированием по всем фононным состояниям:

$$g(\omega) = \frac{1}{N_t} \sum_{n,k} \delta(\omega - \omega_n(k)). \quad (52)$$

### 3.3.4 Partial atomic density of state (Частичная плотность состояния)

Частичная атомная плотность состояния показывает вклад различных атомов в DOS, они определены как:

$$g(\omega) = \frac{1}{N_t} \sum_{n,k} \delta(\omega - \omega_n(k)) \frac{|e_{in}(k)|^2}{\sum_j |e_{in}(k)|^2}. \quad (53)$$

### 3.3.5 Thermodynamic functions (Термодинамические функции)

Термодинамические функции рассчитаны в гармоническом приближении:

Свободная энергия:

$$F^p(T) = \frac{k_\beta T}{N_t} \sum_{n,k} \ln(2 \sinh(\beta_{n,k})). \quad (54)$$

Энтропия:

$$S(T) = \frac{1}{N_t} \sum_{n,k} \beta_{n,k} [\coth(\beta_{n,k}) - \ln(2 \sinh(\beta_{n,k}))]. \quad (55)$$

Теплоемкость:

$$C(T) = \frac{1}{N_t} \sum_{n,k} \left[ \frac{\beta_{n,k}}{2 \sinh(\beta_{n,k})} \right], \quad (56)$$

где:

$$\beta_{n,k} = \frac{\hbar \omega_n(k)}{2 k_\beta T}. \quad (57)$$

Величины (54)–(56) нормированы на объем решетки; экспериментальные данные обычно выражаются в кал/К·моль. Для сравнения с

экспериментальными данными величины (54)–(56) следует поделить на число атомов в элементарной ячейке и умножить на  $R = 1.988$  кал/К·моль.

Также следует отметить, что экспериментальные измерения теплоемкости обычно дают величину  $C_p$ , которая может отличаться от величины  $C_v$  при высокой температуре. Таким образом необходимо выполнить следующую корректировку:

$$C_p = C_v + B\alpha^2 V_m T, \quad (58)$$

где  $B$  – модуль упругости;

$\alpha$  – коэффициент теплового расширения;

$V_m$  – молярный объем.

### 3.3.6 Atomic thermal parameters (ATP) (Атомарные тепловые параметры)

Атомарные тепловые параметры или атомарные тепловые амплитуды определены следующим выражением:

$$\alpha_{i,\alpha,\beta}(T) = \frac{1}{N_t} \sum_{n,k} \frac{h}{2\omega_n(k)} \coth(\beta_{nk}) e_{i\alpha}(k) e_{i\beta}(k). \quad (59)$$

### 3.3.7 Pair distribution function (PDF) (Функция парного распределения)

Функция парного распределения – распределение вероятности межатомных расстояний, в квазигармоническом приближении оно определено следующим выражением:

$$f(R, T) = \sum_n \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma_n}} \exp\left(-\frac{(R - R_n)^2}{\sigma_n}\right), \quad (60)$$

где  $R_n$  это расстояние между атомами  $i$  и  $j$  зависящее от температуры, которая соотносится с равновесным межатомным расстоянием  $R_{n0}$  следующим выражением:

$$R_n^2(T) = R_{n0}^2 + \sigma_n, \quad (61)$$

и  $\sigma_n$  связано с дисперсией выражением:

$$\sigma_n = \langle u_i u_i \rangle + \langle u_j u_j \rangle - 2 \langle u_i u_j \rangle \quad (62)$$

Корреляция изотропного смещения атомов определена выражением, аналогичным с (59):

$$\langle u_i u_j \rangle = \frac{1}{N_t} \sum_{n,k} \frac{\hbar}{2\omega_n(k)} \coth(\beta_{nk}) (e_{ix} e_{jx} + e_{iy} e_{jy} + e_{iz} e_{jz}). \quad (63)$$

### **3.4 Феноменологические модельные методы расчета фононных спектров кристаллов**

В основе феноменологических модельных методов расчета динамики решетки кристалла лежит представление о кристалле как о периодической системе материальных точек, связанных модельным потенциалом. Это представление позволяет использовать относительно несложные схемы расчета и при наличии корректно выбранной модели потенциала рассчитать структурные, динамические и термодинамические параметры кристалла.

#### **3.4.1 Модель межатомных потенциалов (IAP)**

Наиболее простой и наглядной моделью расчета динамики решетки ионных и ионно-молекулярных структур является модель межатомных потенциалов. Данная модель основана на представлении потенциальной функции в виде суммы потенциалов парных взаимодействий структурных единиц, которые зависят только от расстояния между ними.

#### **3.4.2 Модель жесткого иона (RIM)**

Значительная роль кулоновских взаимодействий в динамике ионных кристаллов представляется очевидной. Положительно и отрицательно заряженные ионы образуют кристаллическую решетку за счет того, что кулоновское притяжение между ионами противоположного знака сильнее, чем кулоновское отталкивание между ионами одного знака. Следовательно, ионная связь обусловлена в большей степени электростатическим взаимодействием ионов с противоположными знаками. Таким образом, кулоновское (электростатическое) взаимодействие вносит наибольший вклад в энергию связи ионных кристаллов. Наиболее популярной моделью описания ионных кристаллов является модель жестких ионов (rigid ion model, RIM).

### 3.4.3 Модель валентно-силового поля (VFF)

Одной из распространенных динамических моделей, развитой еще для описания молекулярных систем, является модель валентно-силового поля. В ней от смещений  $\mathbf{u}$  делается переход к новым переменным: длинам связей между атомами (ионами) и углами между связями – и вводится гармоническая зависимость потенциала от этих переменных; константы потенциала являются феноменологическими постоянными. Существенным достоинством этой модели, во многом определившей ее широкое распространение для молекулярных систем, является возможность учета зависимости потенциала не только от длин межатомных расстояний, но и от углов между ними.

### 3.4.4 Модель поляризуемого иона (PIM)

Попытки анализа кулоновских взаимодействий ионов с плохо локализованными оболочками показали необходимость учета их подвижности. Первым этапом на этом пути стала модель поляризуемых ионов (polarizable ion model, PIM). В рамках этой модели парный потенциал дальнего взаимодействия включает, кроме взаимодействия зарядов, также взаимодействия дипольных моментов на атомах, которые индуцированы на них за счет их поляризуемостей.

### 3.4.5 Оболочечная модель (SM)

Более широко распространенной моделью по сравнению с моделью PIM является оболочечная модель (shell model, SM). Здесь ион разбивается на две подсистемы: жесткий остов с зарядом  $X$  и деформируемую оболочку (shell) с зарядом  $Y$ , центр которой смещен относительно иона на вектор  $\mathbf{s}$ . Оболочка и остов связаны упругой силой с коэффициентом  $k$ .

## 4 Структурные данные

Трифториды с редкоземельными элементами при комнатной температуре можно отнести к двум типам по симметрии кристаллов:

– к первой относятся трифториды с ионами La, Ce, Pr и Nd. Они обладают тригональной структурой тисонита с пространственной группой  $P\bar{3}c1$  с шестью формульными единицами в элементарной ячейке ( $Z = 6$ );

– соединения с металлами Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu принадлежат ко второму типу. Обладают орторомбической симметрией с пространственной группой  $Pnma$  с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке ( $Z = 4$ ) [9-18].

При изменении температуры редкоземельные трифториды разнятся по количеству фазовых переходов в зависимости от внешних условий. Так трифториды  $P\bar{3}c1$  (рисунок 1) от комнатной до температуры плавления остаются в пределах одной фазы, но подвергаются фазовому переходу в тетрагональную структуру  $P4/mmm$  при изменении давления в пределах от 16 до 20 ГПа [9,11,13,19,20].

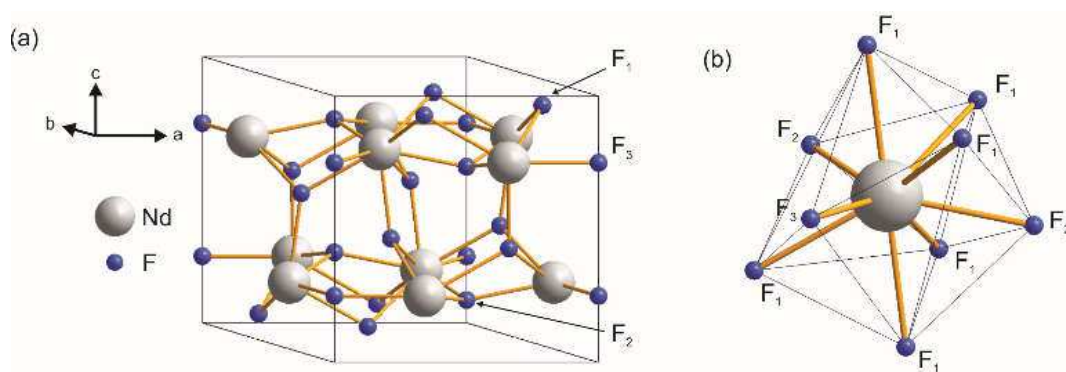


Рисунок 1 – (а) – общий вид элементарной ячейки, (б) –  $NdF_9$  полиэдр  
Структура монокристалла кристалла  $NdF_3$

Также квантово-механический расчет показал, что тетрагональная структура может перейти в кубическую с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  при давлениях 137-150 ГПа [19]. Остальные соединения рассматриваемого



семейства разделяются на три группы по своему поведению при изменении температуры. К первой относятся три кристалла ( $\text{SmF}_3$ ,  $\text{EuF}_3$  и  $\text{GdF}_3$ ), которые испытывают два последовательных фазовых перехода. Первый фазовый переход происходит при высоких температурах в диапазоне от 700 до 1300 К. В результате этого перехода симметрия кристалла преобразуется в тисонитовую. Некоторые авторы утверждают, что следующий фазовый переход происходит вблизи точки плавления и кристалл вновь претерпевает изменения переходя к гексагональной структуре с пространственной группой  $P6_3/mmc$  с двумя формульными единицами в элементарной ячейке [9,11-13,16].

Вторую группу кристаллов составляют соединения с редкоземельными элементами Tb, Dy и Ho. До точки плавления эти кристаллы не претерпевают фазовых превращений, и пространственная группа остается неизменной [9-11,13].

К третьей группе относятся соединения с элементами Er, Tm, Yb и Lu. Они претерпевают только один фазовый переход, в результате которого структура преобразуется из орторомбической в тригональную, но отличную от тисонитовой, с пространственной группой  $P\bar{3}m1$ . Такие изменения происходят при температурах 1200-1500 К [9,11,13,16].

## 5 Экспериментальная часть

### 5.1 Описание экспериментальной установки Jobin Yvon T-64000

Изображенная на рисунке 2, представленном ниже, изображена экспериментальная установка, предназначенная для снятия КР-спектров.

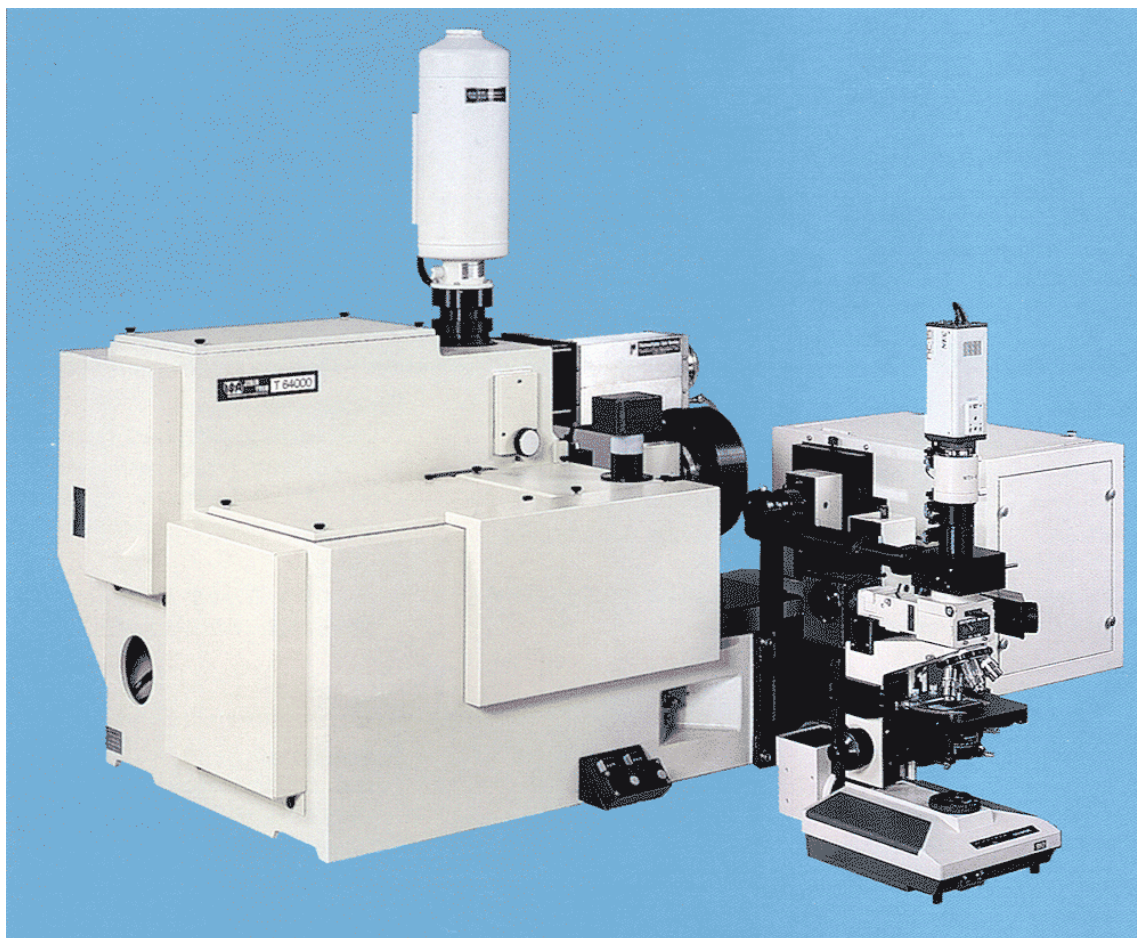


Рисунок 2 – Спектрометр Horbian Jobin Yvon T-64000

Jobin Yvon T-64000 является КР-спектрометром исследовательского класса и представляет собой наиболее совершенную разработку дисперсионного спектрометра КРС. Данный спектрометр обладает высоким спектральным разрешением порядка  $0,01 \text{ см}^{-1}$ , а также имеет три монохроматора с фокальным расстоянием 0,64 м. В режиме высокой производительности используется только один монохроматор. Для достижения

высокого разрешения задействуются все три монохроматора в режиме сложения дисперсии. Также все монохроматоры, только в режиме вычитания дисперсии, используются для получения спектра в области низких частот. При этом важно отметить, что Т-64000 может работать только в одном из трёх режимов.

В качестве источника возбуждения будет использовано поляризованное излучение аргонного лазера.

## 5.2 Изготовление ориентированного образца

Зная симметрию исследуемого кристалла  $\text{NdF}_3$  из исходного образца можно получить ориентированный. Достигается данная задача с помощью программного пакета Diamond, откуда можно получить индексы Миллера ( $h$ ,  $k$ ,  $l$ ) при соответствующих углах Брэгга и использовать для процедуры ориентации методом дифракции рентгеновских лучей. Основная сложность заключается в том, что угол между осями  $X$  и  $Y$  составляет  $120^\circ$ . Этот факт делает процедуру изготовления образца в форме параллелепипеда значительно труднее (рисунок 3).

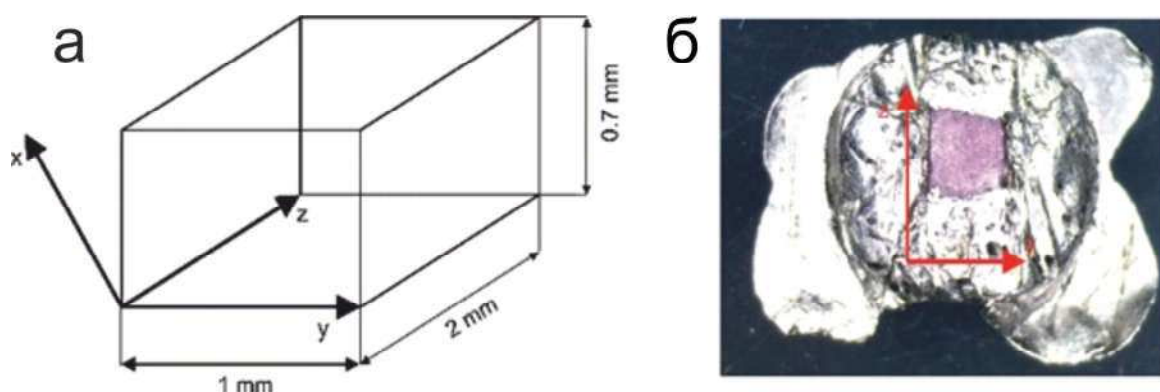


Рисунок 3 – положение осей относительно образца (а); упакованный в индиевую оболочку монокристалл  $\text{NdF}_3$  (б)

Также образец должен обладать маленькой толщиной для минимизации влияния температурного градиента на точность определения температуры.

### 5.3 Выбор наилучшей длины волны возбуждения

Для того чтобы получить КР спектры необходимо сделать обоснованный выбор длины волны возбуждающего излучения. Данный выбор основан на получении спектра поглощения кристалла  $\text{NdF}_3$  в рабочей области длин волн возбуждающего излучения (рисунок 4). Для получения спектра поглощения был специально изготовлен дополнительный образец исследуемого соединения толщиной 250 мкм.

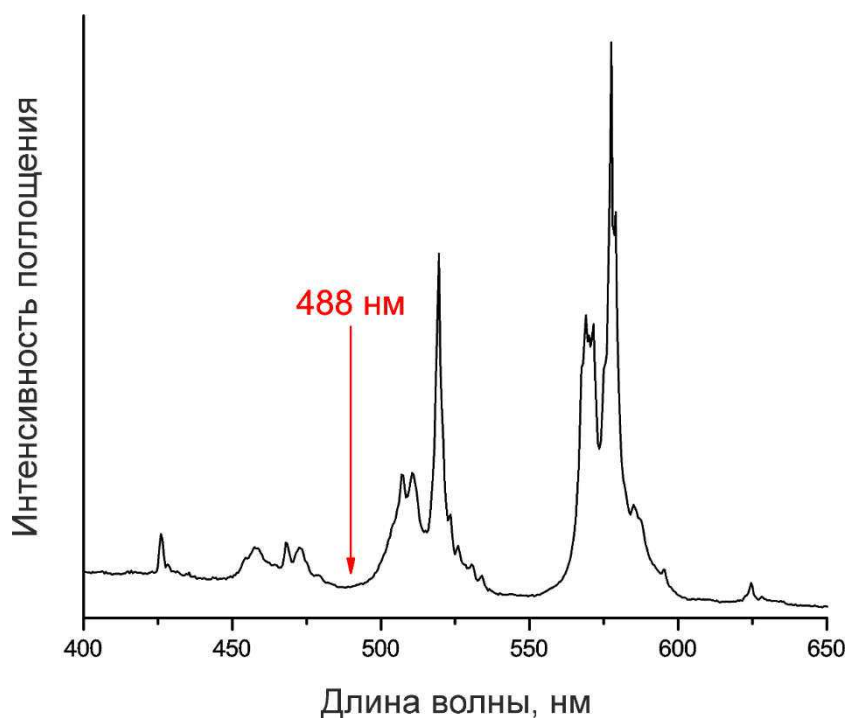


Рисунок 4 – Спектр поглощения кристалла  $\text{NdF}_3$

Зная длину волны, на которую приходится минимум поглощения падающего излучения, мы можем получить спектры КР с наименьшим уровнем шума зафиксировать наиболее чистый спектры КРС.

#### **5.4 Условия и параметры снятия спектров КРС**

В качестве источника возбуждения было использовано излучение аргонового лазера на длине волны 488 нм. Спектры комбинационного рассеяния света были получены на спектрометре Horiba Jobin Yvon T-64000 в частотном диапазоне от 13 до 780  $\text{см}^{-1}$ .

Для температурных исследований использовался криостат замкнутого цикла ASR (Closed Cycle Cryostat CS204-X1.SS) и точность стабилизации температуры образца во время съемки была спектра не хуже 0.1 К. Диапазоны температур, в которых были получены неполяризованных спектров: 10 – 300 К; поляризованные – 190 – 400 К.

## 6 Экспериментальные результаты и обсуждение полученных данных

### 6.1 Температурная трансформация неполяризованные КР спектров

На рисунке 5 представлены спектры комбинационного рассеяния в зависимости от температуры. Спектры показаны не во всём диапазоне частот, так как в более высокочастотной области спектральные линии отсутствуют.

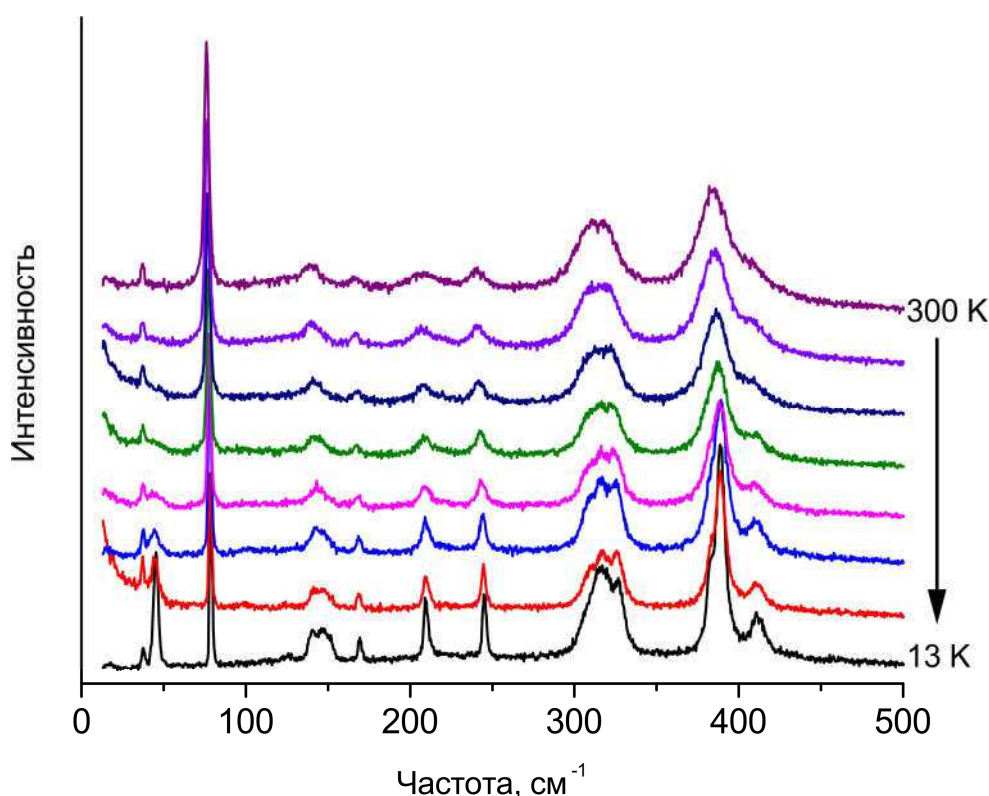


Рисунок 5 – Температурная трансформация спектров КР кристалла  $\text{NdF}_3$

Для интерпретации колебательных спектров в данной работе использован программный пакет LADY. Для описания межатомных взаимодействий использована упрощенная модель Борна–Кармана.

Разложение колебательного представления в центре зоны Бриллюэна для кристалла  $\text{NdF}_3$  имеет вид:

$$\Gamma(P\bar{3}c1) = 5A_{1g} + 7A_{2g} + 12E_g + 5A_{1u} + 7A_{2u} + 12E_u.$$



На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что кристалл  $\text{NdF}_3$  не подвергается структурному фазовому переходу. Однако, особое внимание обращает на себя появление линии на частоте  $45 \text{ см}^{-1}$  при понижении температуры. Согласно расчету динамики решетки, выполненному в программном пакете LADY, эта линия должна присутствовать в спектре и в эксперименте проявляется при температурах ниже  $180 \text{ К}$ . Результаты расчета будут приведены в следующем подразделе.

## 6.2 Поляризованные КР спектры

В соответствии с правилами отбора при поляризациях (xx), (yy) и (zz) активными в спектрах должны быть колебания типа  $A_{1g}$ ,  $E_g$  колебания должны присутствовать в спектрах при (xx), (xy), (xz), (yy) и (yz) поляризациях. Основываясь на этих данных, мы выбрали (zz) и (yz) поляризации

Полученные спектры КР кристалла  $\text{NdF}_3$  при (zz) и (yz) поляризациях в температурном диапазоне  $190 - 400 \text{ К}$  изображены на рисунке 6.

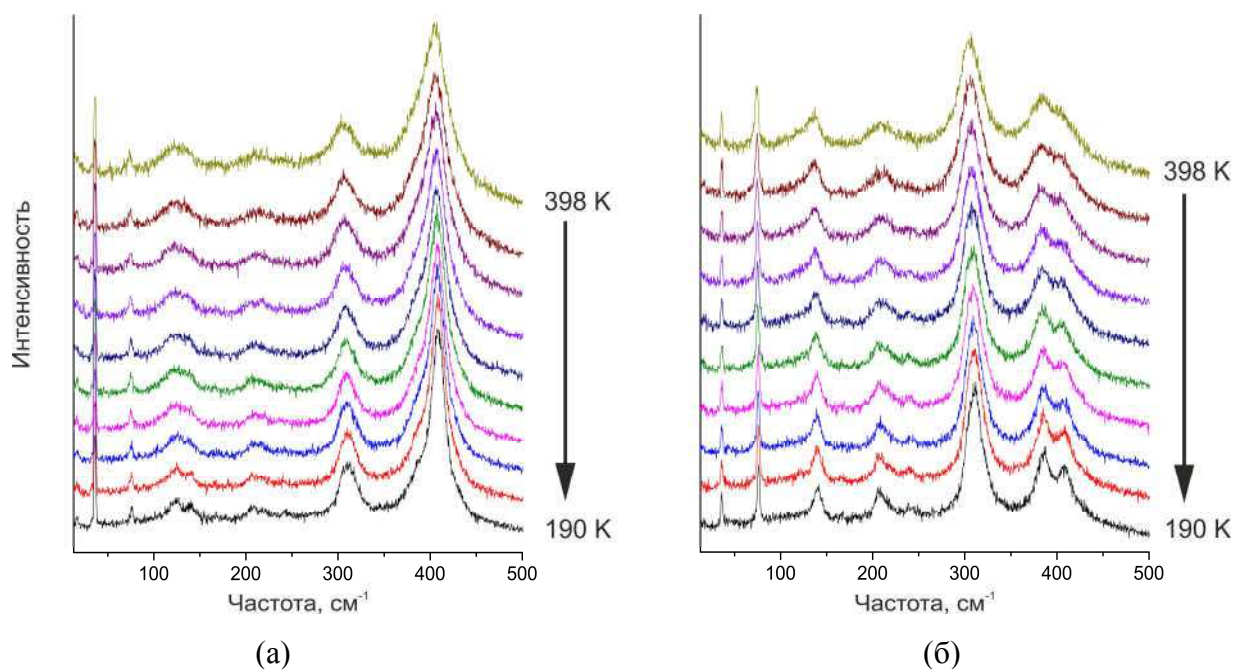


Рисунок 6 – Температурная трансформация КР спектров кристалла  $\text{NdF}_3$  при zz (a) и yz (б) поляризациях

В соответствии с расчетами динамики решетки активные КР линии на частотах 408, 305 и 124  $\text{см}^{-1}$  соответствуют колебаниям  $A_{1g}$  фторной подрешетки  $F_1$ , спектральная линия с частотой 216  $\text{см}^{-1}$  соотносится с колебанием подрешетки  $F_2$  и 36  $\text{см}^{-1}$  относится с колебанием атома неодима (Nd). Экспериментальные спектры также содержат 6  $E_g$  активных линий ниже 300 К и 5  $E_g$  линии выше (Таблица 1).

Таблица 1 – Сопоставление экспериментальных и расчетных частот КР линий

Тип колебания	Temperature, K			
	400	300	200	300 (расчет.)
$A_{1g}$	406	408	409	409
$E_g$				399
$E_g$	382	383	385	383
$E_g$				327
$E_g$	306	309	312	313
$A_{1g}$	303	304	305	305
$E_g$	238	239	241	240
$A_{1g}$		216	218	219
$E_g$		205	207	206
$E_g$				164
$E_g$				151
$E_g$				146
$E_g$	136	139	141	140
$A_{1g}$	121	124	125	124
$E_g$	74	75	76	78
$E_g$				45
$A_{1g}$	36	36	36	38



### 6.3 Параметры Грюнайзена

Обработка спектральных данных производилась в программном пакете Mathematica. Это дало возможность для поляризационных спектров построить зависимости положения максимума линии КР в зависимости от температуры (рисунок 7).

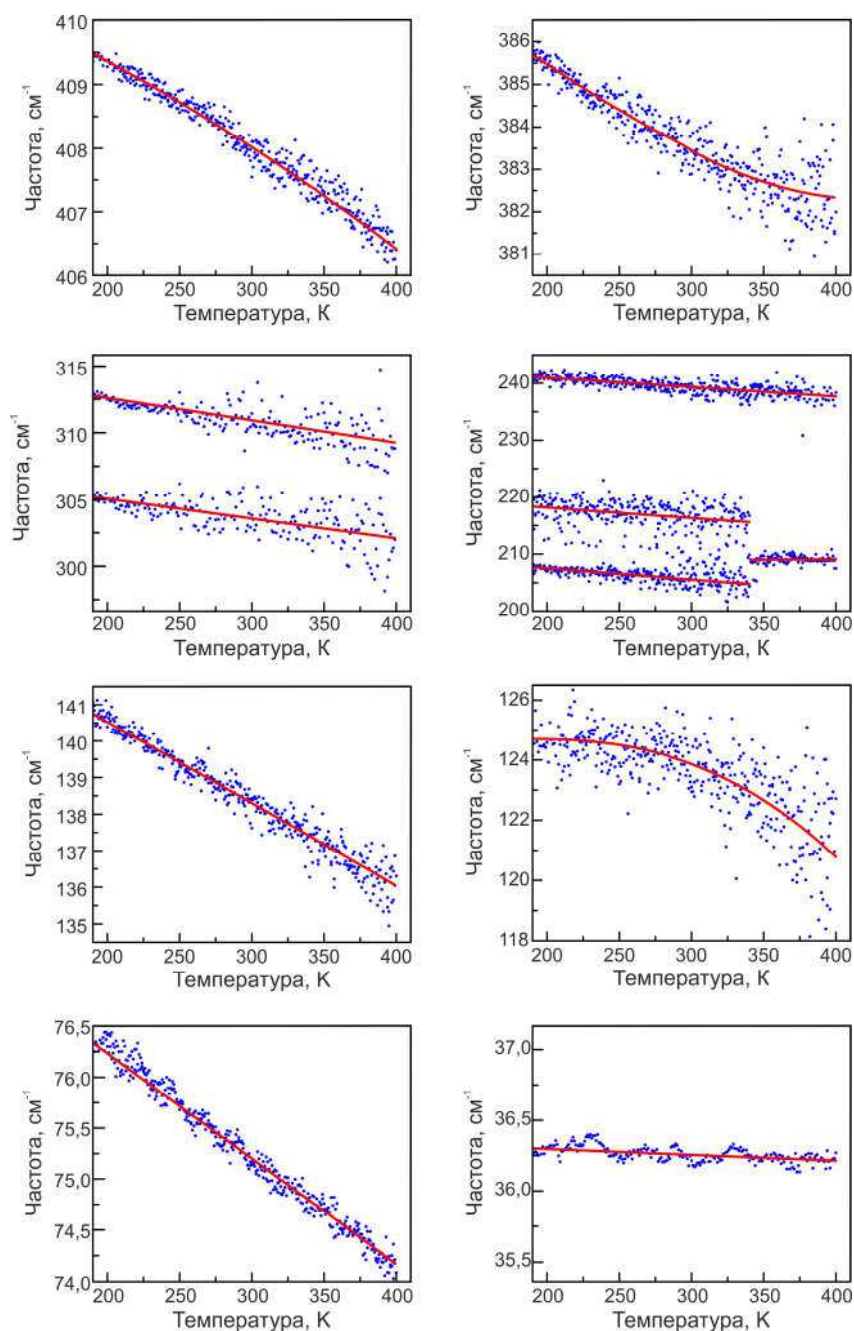


Рисунок 7 – Зависимость положения максимума КР линий монокристалла NdF<sub>3</sub> от температуры

Объединение линий на частотах  $218\text{ см}^{-1}$  и  $207\text{ см}^{-1}$  связано с уширением линий при возрастании температуры в результате чего не представляется возможным разделить результирующий контур на два его составляющих.

Параметры Грюнайзена являются одними из важнейших характеристик динамики кристаллической решетки. Они входят в уравнение состояния, являются мерой ангармоничности сил, действующих в кристалле, отражают особенности и характер распределения частот фононного спектра и их изменения при изменении внешних условий. С помощью параметров Грюнайзена можно связать различные термодинамические величины, а также он выражает степень нелинейности сил межатомного взаимодействия.

Определение численных значений параметров Грюнайзена осуществляется на основании данных представленным на рисунке 6 и формулы полученной из уравнения состояния Ми-Грюнайзена [21]:

$$\gamma = \frac{1}{3\alpha T} \ln \left( \frac{\Omega_{\alpha}(0)}{\Omega_{\alpha}(T)} \right), \quad (65)$$

где  $\gamma$  – параметр Грюнайзена;

$\alpha$  – коэффициент теплового расширения [22];

$\Omega_{\alpha}(T)$  и  $\Omega_{\alpha}(0)$  – положение пика спектральной линии при конечной и начальной температурах соответственно.

Данные коэффициента теплового расширения были взяты из [22].

Фактически параметры Грюнайзена определяются соотношением  $\Omega_{\alpha}(T)$  и  $\Omega_{\alpha}(0)$ . Линия с частотой  $36\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям ионов неодима и смещением линии при изменении температуры мало. Для других линий активных в спектрах КР смещение составляет от  $3\text{ см}^{-1}$  до  $5\text{ см}^{-1}$  в исследованном диапазоне температур (рисунок 8).

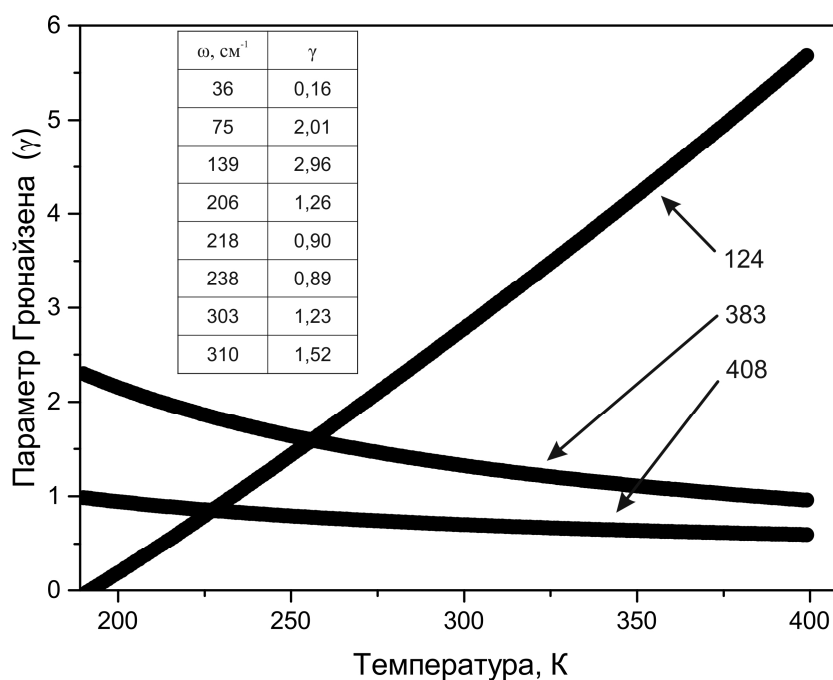


Рисунок 8 – Температурные зависимости параметров Грюнайзена  
(в таблице представлены численные значения параметров Грюнайзена для линий  
поведение которых носит линейный характер)

Для линий  $124 \text{ см}^{-1}$ ,  $383 \text{ см}^{-1}$  и  $408 \text{ см}^{-1}$  значения параметров Грюнайзена соотносятся с изменением позиций анионов кристаллической решетки исследуемого образца. Для моды  $124 \text{ см}^{-1}$  с ростом температуры происходит возрастание степени ангармонизма колебаний.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Получены спектры комбинационного рассеяния в  $zz$  и  $yz$  поляризациях в температурном диапазоне 190 – 400 К, а также неполяризованные спектры при температурах от 13 до 300 К. Измерения были проведены в частотном диапазоне 13 – 780  $\text{см}^{-1}$ .
- Обнаружено, что кристалл  $\text{NdF}_3$  не подвергается структурным фазовым переходам и все изменения в спектрах происходят в пределах одной фазы в исследованном интервале температур.
- Определены численные значения параметров Грюнайзена
- На основании полученных зависимостей частоты и параметров Грюнайзена от температуры, был сделан вывод, что в данном соединении анионное разупорядочение отсутствует.
- Отсутствие аномалий в зависимостях параметров Грюнайзена от температуры связанных с возможным разупорядочением фторной подрешетки, что означает высокую степень чистоты исследуемого образца  $\text{NdF}_3$ .

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Krivorotov, V. F. Anion disorder in  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ) crystals / V. F. Krivorotov, P. K. Khabibulaev, Kh. T. Sharipov // *Inorganic Materials*. – 2010. – Том 46, – С. 745–750.
2. Плачек, Г. А. Релеевское рассеяние и раман-эффект : науч. изд. / Г. А. Плачек. – Харьков : ОНТИ, 1935. – 173 с.
3. Сущинский, М. М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов : науч. изд. / М. М. Сущинский – Москва : Наука, 1969. – 576 с.
4. Petzelt, J. Changes of infrared and Raman spectra induced by structural phase transitions: I. General considerations / J. Petzelt, V. Dvorak // *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1976. – Том 9. – С. 1571–1586.
5. Овандер, Л. Н. Нелинейные оптические эффекты в кристаллах / Л. Н. Овандер // *УФН*. – 1965. – Том 86. – С. 3–39.
6. Горелик, В. С., Комбинационное рассеяние света в кристаллах / В. С. Горелик, М. М. Сущинский // *УФН*. – 1969. – Том 98. – С. 237–294.
7. Ковалжин, В. А. Расчет динамики решетки кристаллов в программе LADY : метод. Пособие / В. А. Ковалжин, С. Н. Крылова, А. С. Орешенков. – Красноярск : Институт физики им. Л. В. Киренского, 2011. – 49 с.
8. Рогинский, Е. М. Динамика решетки, силовые константы и дисперсия фононов в модельных сегнетоэлектриках / Е. М. Рогинский, А. А. Квасов, Ю. Ф. Марков, М. Б. Смиронов // *Письма в ЖТФ*. – 2013. – Том 39. – С. 18–27.
9. Diniz, E. M. Structural phase transitions under pressure in rare earth trifluorides compounds with tysonite structure / E. M. Diniz, C. W. A. Paschoal // *Solid State Communications*. – 2005. – Том 136. – С. 538–542.
10. Lage, M. M. Infrared-spectroscopic study of orthorhombic  $\text{YF}_3$  and  $\text{LuF}_3$  single crystals / M. M. Lage, A. Righi, F. M. Matinaga, J.-Y. Gesland // *Vibrational Spectroscopy*. – 2005. – Том 39. – С. 244–248.

11. Diniz, E. M. About the mechanism of the reconstructive structural phase transition underwent by tysonite  $LaF_3$  under pressure / E. M. Diniz, C. W. A. Paschoal // *Physica B*. – 2007. – Tom 391. – C. 228–230.
12. Stankus, S. V. Phase transitions and thermal properties of gadolinium trifluoride / S. V. Stankus, R. A. Khairulin, K. M. J. Lyapunov // *Alloys and Compounds*. – 1999. – Tom 290. – C. 30–33.
13. Lage, M. M. Raman-spectroscopic study of lanthanide trifluorides with the  $\beta$ - $YF_3$  structure / M. M. Lage, A. Righi, F. M. Matinaga, J.-Y. Gesland, R. L. Moreira // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2004. – Tom 16. – C. 3207–3218.
14. Rotereau, K. Vibrational and electronic properties of the lanthanide trifluorides  $GdF_3$ ,  $TbF_3$ ,  $ErF_3$  and  $YbF_3$ , studied by Raman spectroscopy / K. Rotereau, Ph. Daniel, J.-Y. Gesland // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1998. – Tom 59. – C. 969–980.
15. Gupta, H. C. Normal coordinate analysis of the orthorhombic trifluorides  $MF_3$  ( $M = Gd, Tb, Er, Yb$ ) / H. C. Gupta, V. Sharma, U. Tripathi // *J. Molecular Structure*. – 2004, – Tom 706. – C. 85–88.
16. Rotereau, K. The high-temperature phase transition in samarium fluoride,  $SmF_3$ : structural and vibrational investigation K. Rotereau, Ph. Daniel, A. Desert, J.-Y. Gesland // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1998. – Tom 10. – C. 1431–1446.
17. Vali, R. Infrared and Raman spectra and the band structure of yttrium trifluoride  $YF_3$  / R. Vali // *Computational Materials Science*. – 2011. – Tom 5. – C. 2391–2396.
18. Gupta, H. C. Zone center phonons of the orthorhombic trifluorides  $MF_3$  ( $M = Dy, Lu$ ) / H. C. Gupta, U. Tripathi, L. M. Tiwari // *Physica B*. – 2004. – Tom 353, – C. 176–181.
19. Crichton, W. A. The structural behaviour of  $LaF_3$  at high pressures / W. A. Crichton, P. Bouvier, B. Winkler, A. Grzechnik // *Dalton Trans*. – 2010. – Tom 39, – C. 4302–4311.
20. Winkler, B. Prediction of the structure of  $LaF_3$  at high pressures / B. Winkler, K. Knorr, V. Milman // *J. Alloys and Compounds*. – 2003. – Tom 349, – C. 111–113.

21. MacDonald, D. K. C. Vibrational anharmonicity and lattice thermal properties / D. K. C. MacDonald, S. K. Roy // Phys. Rev. – 1954. – Tom 97. – C. 673–676.
22. Korczak, W. Crystal growth and temperature variation of the lattice parameters in  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{PrF}_3$  and  $\text{NdF}_3$  / W. Korczak, P. Mikolajczak // J. of crystal Growth. – 1983. – Tom 61, – C. 601–605.



Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Институт инженерной физики и радиоэлектроники  
Базовая кафедра «Фотоники и лазерных технологий»

УТВЕРЖДАЮ

Зав. базовой кафедрой ФилТ

А.Н. Втюрин

«  »    2018 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Спектры комбинационного рассеяния кристалла  $\text{NdF}_3$

16.04.01 «Техническая физика»

16.04.01.02 «Оптическая физика и квантовая электроника»

Научный руководитель



доцент,  
канд. техн. наук

Н.Э. Лямкина

Выпускник



А.А. Ершов

Рецензент



доцент,  
канд. физ.-мат. наук

А.С. Крылов

Красноярск 2018